

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-337730

(P2004-337730A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

B 01 D 65/06

B 01 D 65/06

4 D 0 0 6

B 01 D 19/00

B 01 D 19/00

F

4 D 0 1 1

B 01 D 63/02

B 01 D 63/02

C 02 F 1/44

H

C 02 F 1/44

C 02 F 1/44

K

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2003-136716 (P2003-136716)

(22) 出願日

平成15年5月15日(2003.5.15)

(71) 出願人

000193508

水道機工株式会社

東京都世田谷区桜丘五丁目48番16号

(72) 発明者

川島 正博

東京都世田谷区桜丘5-48-16 水道

機工株式会社内

Fターム(参考)

4D006 CA07 HA19 XA63 KB17 KC02

KC16 KB01 KD02 KD11 KD12

KD30 MA01 MB02 MC29 PA01

PB04 PB22 PC51

4D011 AA15 AD03

(54) 【発明の名称】 膜を洗浄する方法

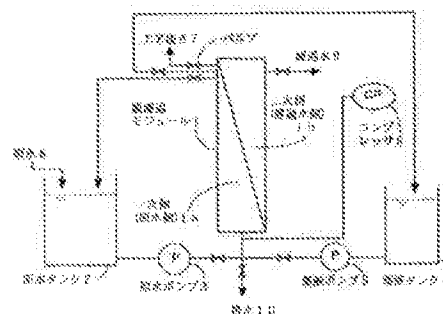
(57) 【要約】

【課題】ファウリング物質の蓄積により低下した膜透過モジュールの透過性能を薬品洗浄によって回復させる。

【解決手段】二酸化塩素溶液に膜を浸漬することによって膜に付着した有機物などを酸化して洗浄し、その後、曝気を行って膜を揺動させ洗浄効果を高めるとともに二酸化塩素を気散させ、二酸化塩素が気散した後に残る酸溶液でさらに膜を洗浄することにより、金属酸化物などのファウリング物質を洗浄する方法である。

【選択図】

図1



(2)

JP 2004-337730 A 2004.12.2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

膜濾過モジュールの洗浄方法において、膜を二酸化塩素溶液に浸漬し、その後曝気によって前記二酸化塩素溶液中の二酸化塩素を気散させ、二酸化塩素気散後に残った酸溶液でさらに膜を洗浄する方法。

## 【請求項 2】

膜濾過モジュールの洗浄方法において、膜を二酸化塩素溶液に浸漬し、その後前記二酸化塩素溶液に二酸化塩素を還元するのに必要な量以上の還元剤を添加して残った酸溶液と還元剤でさらに膜を洗浄する方法。

## 【請求項 3】

外圧式中空糸膜濾過モジュールの洗浄方法において、膜の一次側に二酸化塩素溶液を循環して洗浄し、その後一次側を曝気することによって前記二酸化塩素溶液中の二酸化塩素を気散させ、二酸化塩素気散後に残った酸溶液でさらに膜を循環洗浄する方法。

## 【請求項 4】

外圧式中空糸膜濾過モジュールの洗浄方法において、膜の一次側に二酸化塩素溶液を循環して洗浄し、その後、前記二酸化塩素溶液に二酸化塩素を還元するのに必要な量以上の還元剤を添加しさらに膜を循環洗浄する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、水処理に用いられる濾過膜モジュールの洗浄方法に関するものであり、さらに詳しくは二酸化塩素を利用してファウリング物質により低下した膜濾過モジュールの濾過性能を回復させるための膜濾過モジュールの洗浄方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、濾過膜を用いた分離技術の開発が進み、浄水処理及び下水処理を含む水処理の分野への膜処理の採用が広がっている。膜濾過の過程では、濾過の継続に伴って被濾過水中の懸濁物質等のファウリング物質が膜表面に付着、または膜孔に侵入し、透過流束の低下が生じる。このため、透過流束を回復するために濾過膜の洗浄が必要となる。洗浄方法として、気泡によるスクラビング洗浄、逆流水洗浄、逆流気体洗浄、オゾンガスの曝気による洗浄、スポンジボールなどの洗浄用小体を使用した洗浄、薬品を使用する薬液洗浄など多くの洗浄方法が行われている。洗浄に用いる薬品についても、次亜塩素酸ナトリウム水溶液などの酸化剤、酸水溶液、アルカリ水溶液、食塩水、界面活性剤など種々の薬品が使用されている。また、必要に応じてこれらの洗浄方法を複数組み合わせる洗浄を行っている。

## 【0003】

通常、中空糸膜モジュールの洗浄においては、原水を一次側に入れて空気で曝気する物理洗浄や濾過水を用いた逆流洗浄を高い頻度で行い、それでも閉塞が進んだ場合に、薬品を使用した薬品洗浄を行っている。薬品洗浄は主に、次亜塩素酸ナトリウム、オゾン、二酸化塩素などの酸化剤による有機物の酸化と、酸溶液による鉄やマンガンなどの金属のファウリング物質の洗浄を組み合わせている場合が多い。

## 【0004】

二酸化塩素溶液を使用する膜の洗浄方法は、特開平5-168873号公報および特開2001-79366号公報に記載がある。特開平5-168873号公報には、二酸化塩素を混合した濾過処理水を逆圧洗浄時に濾過膜に接触させて洗浄する方法が記載されている。特開2001-79366号公報には、濾過側から加圧した次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、過酸化水素の少なくとも1以上を含む液体または気体で逆流洗浄する膜の洗浄方法が記載されている。さらに、逆流洗浄に併用して原水側に気泡を導入して洗浄すると洗浄効果が大きくなることが示されている。

## 【0005】

(3)

JP 2004-337730 A 2004.12.2

## 【特許文献】

特開平5-168873号公報  
特開2001-79366号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来、膜の薬品洗浄においては、次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤を含む液で膜の閉塞の原因となる有機物を酸化して剥がれやすくするとともに、硫酸、塩酸、硝酸、クエン酸、シュウ酸などの酸を含む薬液により膜の閉塞の原因となる鉄やマンガン化合物を溶解させて除去していた。この場合は酸化剤を含む薬液と酸を含む薬液の2種類を使用する必要があった。

10

## 【0007】

膜洗浄用酸化剤として二酸化塩素を単独で使用する場合、二酸化塩素の酸化力により、膜に付着した物質表面の有機物が酸化分解あるいは変性され、膜表面から剥離し易くなる。通常、二酸化塩素は酸を使用して製造するため、二酸化塩素溶液は酸を含んでおり、酸溶液としての洗浄効果を持つが、酸化剤である二酸化塩素が含まれているために、ファウリング物質である鉄やマンガンの酸化物を溶解する効果は少なかった。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、二酸化塩素による膜の洗浄方法について検討した結果、二酸化塩素溶液から二酸化塩素を除けば、酸溶液となり酸による金属系のファウリング物質の溶解に利用でき、一種類の薬液で酸化剤による洗浄効果と酸による洗浄効果が得られると考え、以下の発明を完成するに至った。

20

## 【0009】

第1の観点では、膜モジュールの洗浄方法において、二酸化塩素を含む薬液に膜を浸漬することによって膜を洗浄して膜に付着した有機物を酸化し、その後、曝気により薬液の二酸化塩素を気散させ、二酸化塩素が気散した後に残る酸溶液でさらに膜を洗浄する方法を提供する。この方法によれば、一種類の薬液で酸化剤による洗浄と酸による洗浄が可能となり、薬液タンクを減らすことができ、洗浄が容易で廃液量が少なくなる。

## 【0010】

第2の観点では、膜モジュールの洗浄方法において、二酸化塩素を含む薬液に膜を浸漬することによって膜を洗浄して膜に付着した有機物を酸化し、その後、薬液に還元剤を二酸化塩素の分解に必要な量よりも過剰に添加することにより二酸化塩素を分解し、残った酸と還元剤の効果により鉄やマンガンなどの金属酸化物を原因とするファウリング物質を溶解し、膜の濾過性を回復する方法を提供する。この方法によれば、一種類の薬液で酸化剤による洗浄と酸による洗浄が可能となり、薬液タンクを減らすことができ、廃液量が少なくなり、さらに還元剤の作用で金属酸化物の洗浄が容易となる。

30

## 【0011】

第3の観点では、外圧式中空糸膜濾過モジュールの洗浄方法において、膜モジュールの一次側（原水側）に二酸化塩素を含む薬液を注入して循環させ膜に付着した有機物を酸化し、その後、曝気により膜を揺動させ洗浄効果を高めるとともに、薬液の二酸化塩素を気散させ、二酸化塩素が気散した後に残る酸溶液でさらに膜を循環洗浄する方法を提供する。この方法によれば、一種類の薬液で酸化剤による洗浄と酸による洗浄が可能となり、薬液タンクを減らすことができ、洗浄が容易で廃液量が少なくなる。

40

## 【0012】

第4の観点では、外圧式中空糸膜濾過モジュールの洗浄方法において、膜モジュールの一次側に二酸化塩素を含む薬液を注入して循環させ膜に付着した有機物を酸化し、その後、薬液に還元剤を二酸化塩素の分解に必要な量よりも過剰に添加することにより二酸化塩素を分解し、後に残る酸と還元剤を含む薬液でさらに膜を循環洗浄することにより鉄やマンガンなどの金属酸化物を原因とするファウリング物質を溶解し、膜の濾過性を回復する方法を提供する。この方法によれば、一種類の薬液で酸化剤による洗浄と酸による洗浄が可

50

(4)

JP 2004-337730 A 2004.12.2

能となり、薬液タンクを減らすことができ、廃液量が少なくなり、さらに還元剤の作用で金属酸化物の洗浄が容易となる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、図1に示す一実施形態により本発明をさらに詳細に説明する。なお、これにより本発明が限定されるものではない。

【0014】

二酸化塩素溶液で膜を洗浄する手順を以下に示す。膜濾過時は原水タンク2の原水8を原水ポンプ3により膜の一次側（原水側）1aに導き、濾過水9を二次側（濾過水側）1bから取り出す。薬品洗浄は膜濾過を中断して行う。薬品洗浄の際は、原水ポンプ3を停止し、一次側1aの原水を排水し、薬液ポンプ5を稼動して、膜モジュール1の一次側1aに二酸化塩素を含有する薬液を入れ、薬液ポンプ5、膜モジュール1、薬液タンク4の間を循環させて二酸化塩素による循環洗浄を行う。この洗浄において、薬液を一時側1aに充滿させ、循環しないで洗浄しても良いが洗浄効果は低下する。

【0015】

薬品洗浄用の薬液の二酸化塩素濃度は、10mg/L以上1000mg/L以下の範囲が好ましい。これより濃度が低い場合は、酸化が十分に進まないため、洗浄効果が十分に得られ難い。一方、濃度がこの範囲を超えると、薬品のコストが高くなりすぎる。濃度範囲は、好ましくは100mg/L以上500mg/L以下である。

【0016】

循環洗浄後に、循環を継続しながら一次側1aに圧力空気をコンプレッサ6により導入しエアスクラビング洗浄を行い膜面を振動させることにより膜を洗浄するとともに二酸化塩素を気散させる。圧力空気の供給量は適宜決めればよい。二酸化塩素の曝気による気散は膜モジュール以外の薬液タンクなどで行ってもよいが、膜を振動させて洗浄効果を上げるために膜モジュール内で行うことが望ましい。二酸化塩素が気散した後に、残った酸溶液を薬液ポンプ5により膜モジュール1内を循環させ酸洗浄を行う。酸洗浄の後、酸溶液を一次側1aから排出する。酸洗浄の間は圧力空気による曝気を継続しても停止しても良い。

【0017】

二酸化塩素を発生させる方法としては、(1)亜塩素酸ナトリウム溶液と塩酸を混合する方法、(2)亜塩素酸ナトリウム溶液、次亜塩素酸ナトリウムおよび塩酸を混合する方法、(3)塩素酸ナトリウム溶液、硫酸および過酸化水素水を混合する方法、(4)塩素酸ナトリウム溶液を電解する方法、の4種類の方法及び一般的に使用されている。また、二酸化塩素は不安定なガス態であり、発生後直ちに水に吸収させ、溶液として使用するのが望ましいとされている。前述の4種類の発生方法のうち(1)、(3)の方法で発生させた二酸化塩素溶液のpHは1～2程度、(2)、(4)の方法で発生させた二酸化塩素溶液のpHは4～5程度であった。よって、本発明で使用する二酸化塩素は(1)または(3)の方法で発生させた二酸化塩素を用いるのが好ましい。

【0018】

二酸化塩素溶液の二酸化塩素を除去するためには、二酸化塩素濃度に対して過剰な還元剤を添加してもよい。アスコルビン酸や亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を使用することで、二酸化塩素を気散させるまでに必要な時間を短縮することができる。還元剤の添加は、曝気により二酸化塩素をある程度気散させた後に添加すれば使用する還元剤の量が少なくなる。還元剤を含む残った酸溶液で膜を洗浄することで、鉄、マンガンなどの金属酸化物のファウリング物質を酸溶液のみの場合よりも効果的に溶解除去できる。

【0019】

二酸化塩素溶液への還元剤の添加方法は、固体や液体の状態で薬液タンクなどに直接投入して攪拌しても良いし、あるいは水溶液として、薬液タンクから多孔膜に至る配管の途中でエジェクタやラインミキサを用いて添加しても良い。

【0020】

(5)

JP 2004-337730 A 2004.12.2

【実施例 1】図 1 を用いて実施例 1 を示す。原水 8 には富栄養化した湖水を使用した。通常の濾過運転時には、原水タンク 2 から原水 8 が原水ポンプ 3 により膜に導入され、一部は膜を通過して濾過水 9 となり、残りは原水タンク 2 に戻り、循環を繰り返す。使用した膜は外圧式中空糸膜でポリ弗化ビニリデン製の MF 膜であり、濾過膜モジュールは内径 7.6 mm、長さ 1 m のものである。

濾過は、膜濾過流速  $3.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$ 、濾過水量  $20 \text{ m}^3 / \text{日}$  の定量濾過とし、膜濾過水量と循環水量の比をおおよそ 1 対 1 としたクロスフロー方式で行った。運転条件は、濾過を 30 分間行った後、濾過水 9 による逆流洗浄と 1 モジュールあたり空気量  $2 \text{ m}^3 / \text{h}$  の空気による一次側 1 a のエアスクラビング洗浄を 20 秒間行うという操作を繰り返した。上記運転条件で 1 ヶ月間運転した後の膜間差圧は、 $170 \text{ kPa}$  であった。 10

【0021】

膜の閉塞が進み、膜間差圧が約  $200 \text{ kPa}$  に上昇した段階で、濾過を停止し本発明による洗浄を行った。洗浄には、二酸化塩素を亜塩素酸ナトリウムと塩酸を混合して発生させ、その後直ちに水に溶解した二酸化塩素溶液を使用した。はじめに一次側 1 a の原水 8 を排水した後、薬液タンク 4 から二酸化塩素濃度  $500 \text{ mg/L}$  の二酸化塩素溶液を膜モジュール 1 の一次側 1 a に充填させ、一次側 1 a と薬液タンク 4 を 90 分間循環させた。次にコンプレッサ 6 により加圧空気を一次側 1 a に導入し、二酸化塩素を気散するために空気量  $2 \text{ m}^3 / \text{h}$  で曝気し、あらかじめ測定しておいた二酸化塩素の気散に必要な時間である 40 分経過後からさらに曝気を 20 分間行い、その後、二酸化塩素気散後に残った薬液による循環洗浄を 60 分間行った。実施例 1 による洗浄後の濾過流速の回復を図 2 に示す。洗浄後の膜間差圧は  $78 \text{ kPa}$  になった。 20

【0022】

【実施例 2】図 1 を用いて実施例 2 を示す。実施例 1 と同様の条件で膜濾過を行い、膜の閉塞が進み、膜間差圧が  $200 \text{ kPa}$  に上昇した段階で、濾過を停止し本発明による洗浄を行った。はじめに一次側 1 a の原水 8 を排水した後、薬液タンク 4 から二酸化塩素濃度  $500 \text{ mg/L}$  の二酸化塩素溶液を膜モジュール 1 の一次側 1 a に充填させ、一次側 1 a と薬液タンク 4 を 90 分間循環させた。次にコンプレッサ 6 により加圧空気を一次側 1 a に導入し、二酸化塩素を気散するために空気量  $2 \text{ m}^3 / \text{h}$  で 30 分間曝気した後、還元剤を薬液タンク 4 に二酸化塩素を分解するのに必要な量よりも過剰に添加して、還元剤を含む酸溶液による循環洗浄を 60 分間行った。今回使用した還元剤はアスコルビン酸で 0.5 重量% になるように添加した。実施例 2 による洗浄後の濾過流速の回復を図 2 に示す。洗浄後の膜間差圧は  $61 \text{ kPa}$  になった。 30

【0023】

【比較例 1】図 1 を用いて比較例 1 を示す。実施例 1 と同様の条件で膜濾過を行い、膜の閉塞が進み、膜間差圧が  $200 \text{ kPa}$  に上昇した段階で、濾過を停止し薬液洗浄を行った。比較例 1 では、二酸化塩素で洗浄した後曝気は行わなかった。はじめに一次側 1 a の原水を排水した後、薬液タンク 4 から二酸化塩素濃度  $500 \text{ mg/L}$  の二酸化塩素溶液を膜モジュール 1 の一次側 1 a に充填させ、一次側 1 a と薬液タンク 4 を 210 分間循環させ、その後排水した。比較例 1 による洗浄後の濾過流速の回復を図 2 に示す。洗浄後の膜間差圧は  $109 \text{ kPa}$  になり、実施例 1 および実施例 2 の洗浄後の膜間差圧にくらべかなり高い値となった。 40

【0024】

【発明の効果】

本発明によれば、一種類の薬液で酸化による洗浄と酸による洗浄を実施できるため、薬液タンクを減らすことができ、洗浄が容易で廃液量が少なくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を実施する一般的な膜処理装置を示す構成図である。

【図 2】実施例および比較例の洗浄前後における膜間差圧を示す表である。

【符号の説明】

1 膜濾過モジュール

50

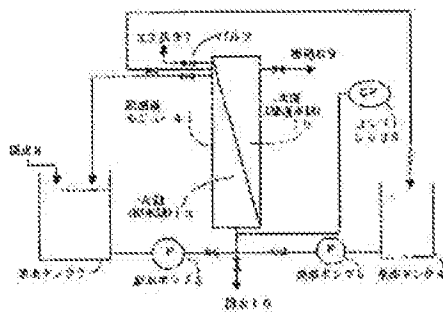
(6)

JP 2004-237730 A 2004.12.2

- 1 a 原水側（一次側）
- 1 b 濾過水側（二次側）
- 2 原水タンク
- 3 原水ポンプ
- 4 薬液タンク
- 5 薬液ポンプ
- 6 コンプレッサ
- 7 エア抜き
- 8 原水
- 9 濾過水
- 10 排水

10

【図 1】



【図 2】

表 1 濾過装置の性能試験結果

試験項目	試験条件		試験結果		試験方法	試験場所
	原水	濾過水	原水	濾過水		
流量 (L/min)	100	80	100	80	流量計	工場内
圧力 (MPa)	0.1	0.05	0.1	0.05	圧力計	工場内
濾過率 (%)	95	90	95	90	濾過率計	工場内